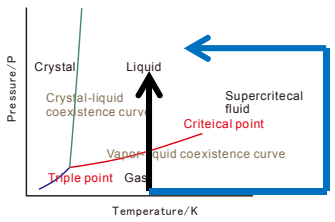
物質の3態

- 気体・液体・結晶（固体）
- 液体と気体の区別は可能か？
- 結晶と他の二つの区別は可能か？

気体から液体への連続変化



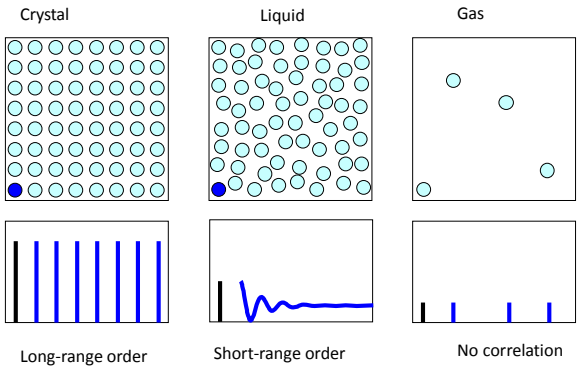
結晶と液体および気体の区別

- 結晶相との間の境界線に臨界点は存在しない
- 固液境界線には終りがないか、別の結晶型と液体の共存線に接続する
- 気液境界線と固液、固気境界線の違いは、それぞれの状態の秩序の差によっている

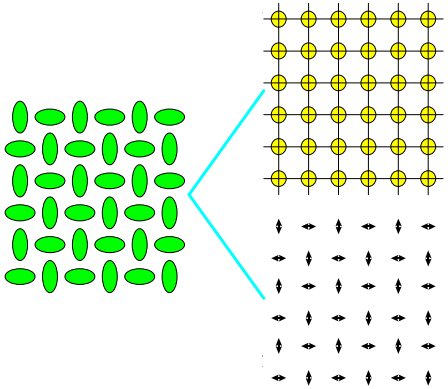
短距離秩序と長距離秩序

- 気相には粒子間隔の秩序はない
- 液体には短距離秩序が存在する
- 結晶には長距離秩序が存在する
- 長距離秩序の存在は回折実験で確認できる

位置の長距離秩序

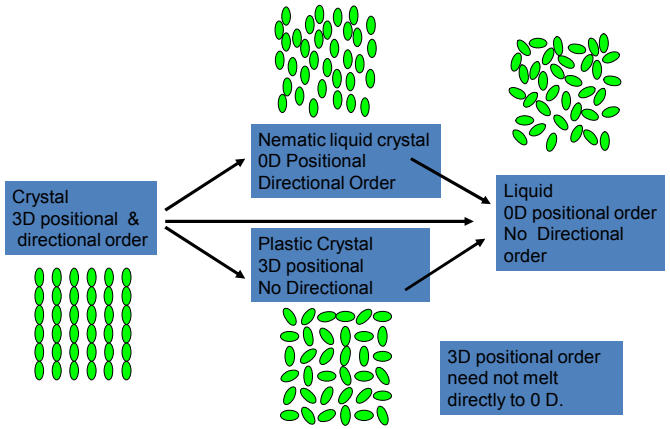


2種類の長距離秩序



- Positional and directional order

3種類の融解過程



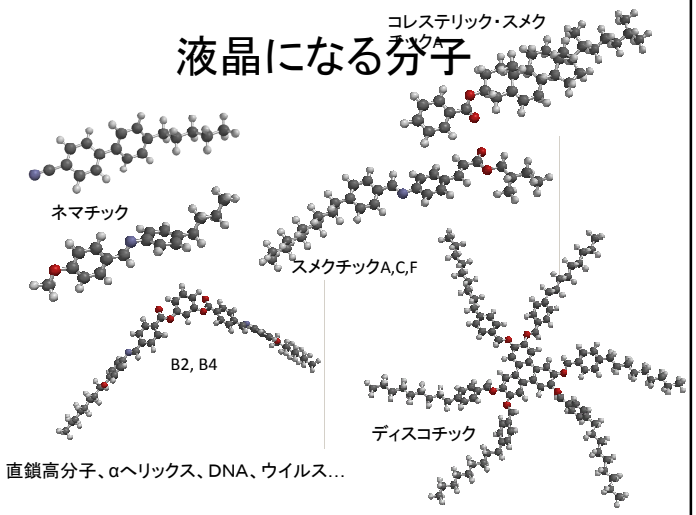
2種類の中間相

- Plastic Crystal　柔粘性結晶
  - Long Range Positional Order
- Liquid Crystal(Nematic相)
  - Long Range Orientational Order

液晶（ネマチック相）

- 棒状（または円盤状）分子
- 位置の長距離秩序は存在しない
- 分子の方向に関する長距離秩序は存在する

液晶になる分子



サーモトロピックとリオトロピック

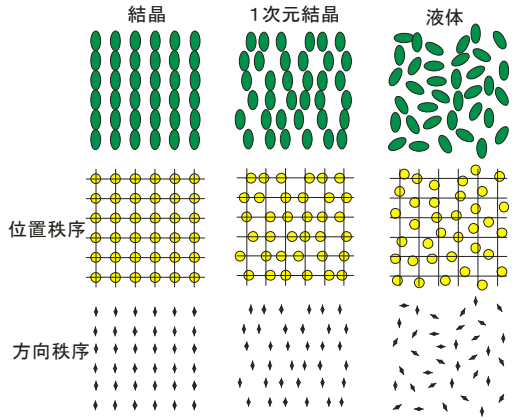
- 結晶と液体の中間温度で液晶となるものをサーモトロピック
- 結晶の溶媒への溶解過程で出現するのがリオトロピック

モノトロピックとエナンシオトロピック

◆降温過程でも昇温過程でも出現するのがエナンシオトロピック

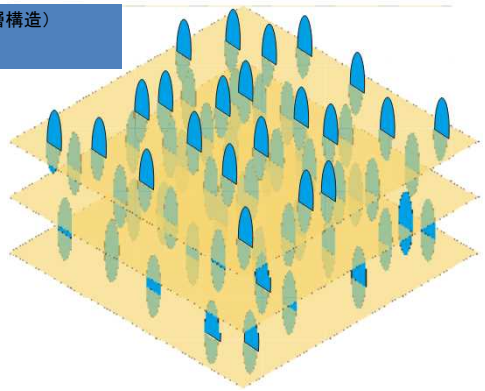
◆降温過程でのみ出現するのがモノトロピック （準安定状態）

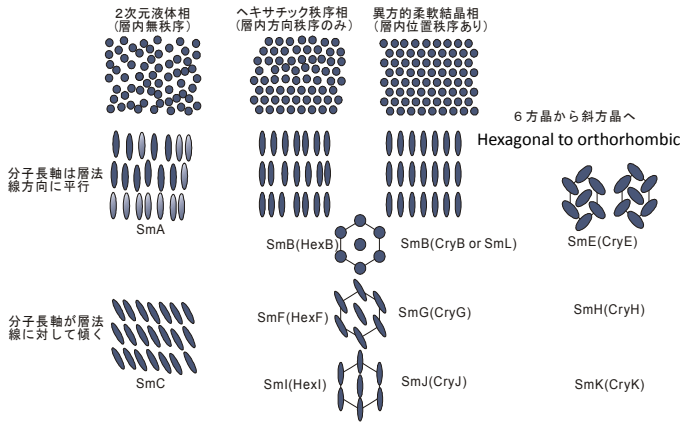
融解過程での半端な重心秩序



スメクチック液晶

1次元周期構造（層構造）
スメクチック液晶





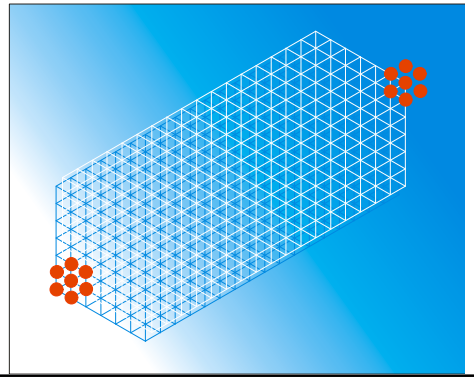
- Iso-N-SmA-(Cubic)-SmC-HexB-HexI-HexF-CryB-CryJ-CryG-CryE-CryK-CryH-Crystal

Sm A, SmC 1d solid and 2-d liquid

- Sm A
  - Sinusoidal density variation
    n=n0+n1sinkz
    - →Only the first order diffraction is observed.
    - Real long-range positional order does not exist in SmA (and SmC) phase. Fluctuation destry it.
  - Molecular long axis is parallel to layer normal.
- Sm C
  - Sinusoidal density variation
  - Molecular long axis has finite angle between layer normal direction (Tilt angle).

SmB, SmI, SmF (Hexagonal Phase)

- Layered structure(1D solid).
- In-plane bond orientational order without in-plane long-range positional order.



SmB(L), SmG, SmJ

- Layered structure(1D solid).
- In-plane long-range hexagonal positional order.
- Molecules rotate around their long axis. Similar to the rotator phase.

SmE, SmH, SmK

- Layered structure(1D solid).
- In-plane long-range orthorhmbic positional order.
- Molecules flip-flop between two states.
- Optically biaxial.

Orthogonal and tilted Smectics

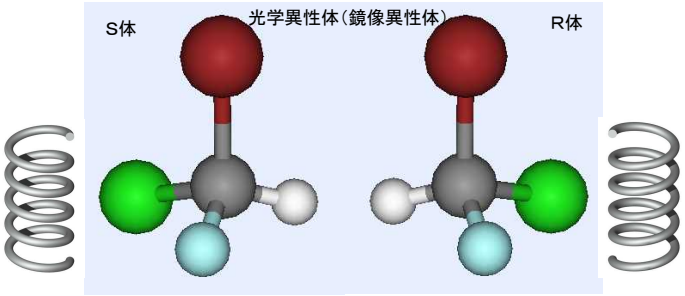
- Orthogonal
  - SmA, SmB, SmL.....
- Tilted
  - SmC, SmI, SmF,.....

Symmetric property is different.

溶液系スメクチック液晶

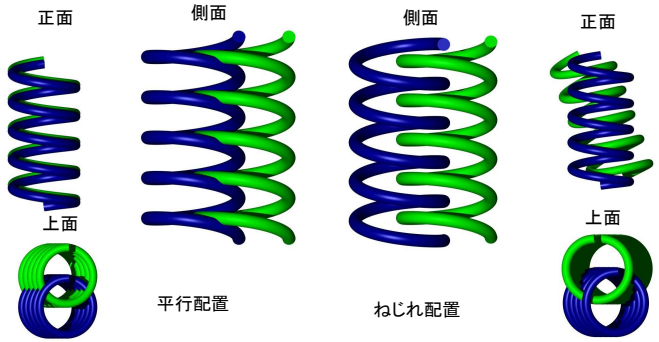
上の黒い穴は、実際にはシャボン膜が存在する。

分子キラリティ（掌性）の効果



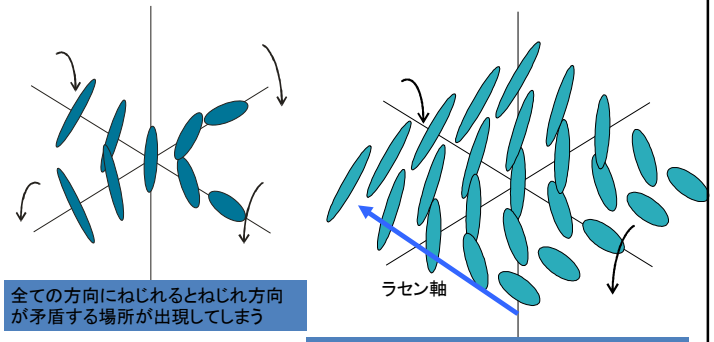
液晶分子がキラル構造を持ちラセミ体ではないと、巨視的に鏡映面を持たなくなる
鏡映面を持たなくなると、ねじれ（ラセン）構造が許容となる。

不斉構造とねじれ



2つのラセンをねじって重ねるとたいがいにぶつからずに近づける

キラルネマチック(コレステリック)液晶



全ての方向にねじれるとねじれ方向が矛盾する場所が出現してしまう

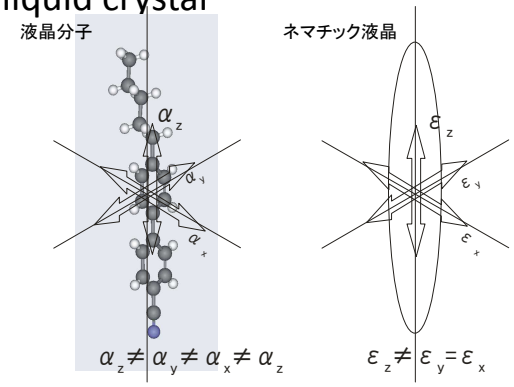
ねじれを1方向に制限すると欠陥なしに空間を重点できる
→コレステリック液晶

ネマチック液晶の特徴的な性質

- 異方性
  anisotropic properties
  - 複屈折の存在
    birefringence
  - 誘電異方性
    dielectric
  - 外場に対する応答
  - 復元力の存在
- 流動性
  - 低電圧駆動
  - 自己修復性
  - 易製造工程
  - 支持体の必要
  - 柔軟基板への適合性の低さ

液晶表示装置は液晶の異方性と流動性を巧に組み合わせて用いている

Anisotropy of molecule and nematic liquid crystal



Molecule C_1 Nematic D_∞

Shönflies notation

- i centers of inversion
- C proper rotation axes Cyclic
- σv mirror planes(containing principal axis) σh perpendicular to the principal axis
- S improper rotation axcis
- D (dihedral)(二面体）

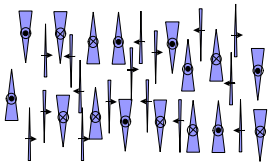
- C_n (for cyclic) has an *n*-fold rotation axis.
- C_{nh} is C_n with the addition of a mirror (reflection) plane perpendicular to the axis of rotation (*horizontal plane*).
- C_{nv} is C_n with the addition of *n* mirror planes containing the axis of rotation (*vertical planes*).
- S_{2n} (for *Spiegel*, German for mirror) contains only a 2*n*-fold rotation-reflection axis. The index should be even because when *n* is odd an *n*-fold rotation-reflection axis is equivalent to combination of an *n*-fold rotation axis and a perpendicular plane, hence $S_n = C_{nh}$ for odd *n*.
- C_{ni} has only a rotoinversion axis. These symbols are redundant, because any rotoinversion axis can be expressed as rotation-reflection axis, hence for odd *n* $C_{ni} = S_{2n}$ and $C_{2ni} = S_n = C_{nh}$, and for even *n* $C_{2ni} = S_{2n}$. Only C_i is conventionally used, but in some texts you can see symbols like C_{3i}, C_{5i}.
- D_n (for dihedral, or two-sided) has an *n*-fold rotation axis plus *n* twofold axes perpendicular to that axis.
- D_{nh} has, in addition, a horizontal mirror plane and, as a consequence, also *n* vertical mirror planes each containing the *n*-fold axis and one of the twofold axes.
- D_{nd} has, in addition to the elements of D_n, *n* vertical mirror planes which pass between twofold axes (*diagonal planes*).
- *T* (the chiral tetrahedral group) has the rotation axes of a tetrahedron (three 2-fold axes and four 3-fold axes).
- T_d includes diagonal mirror planes (each diagonal plane contains only one twofold axis and passes between two other twofold axes, as inD_{2d}). This addition of diagonal planes results in three improper rotation operations $\mathbf{S_4}$.
- T_h includes three horizontal mirror planes. Each plane contains two twofold axes and is perpendicular to the third twofold axis, which results in inversion center i.
- *O* (the chiral octahedral group) has the rotation axes of an octahedron or cube (three 4-fold axes, four 3-fold axes, and 6 diagonal 2-fold axes).
- O_h includes horizontal mirror planes and, as a consequence, vertical mirror planes. It contains also inversion center and improper rotation operations.
- *I* (the chiral icosahedral group) indicates that the group has the rotation axes of an icosahedron or dodecahedron (six 5-fold axes, ten 3-fold axes, and 15 2-fold axes).
- I_h includes horizontal mirror planes and contains also inversion center and improper rotation operations.

液晶でよく出てくる対称性

- C_2 (for cyclic) has an *n*-fold rotation axis.
- C_{2h} is C_n with the addition of a mirror (reflection) plane perpendicular to the axis of rotation (*horizontal plane*).
- C_∞ (for cyclic) has an *n*-fold rotation axis.
- D_2 (for dihedral, or two-sided) has an *n*-fold rotation axis plus *n* twofold axes perpendicular to that axis.
- D_∞ (for dihedral, or two-sided) has an *n*-fold rotation axis plus *n* twofold axes perpendicular to that axis.
- $D_{\infty h}$ has, in addition, a horizontal mirror plane and, as a consequence, also *n* vertical mirror planes each containing the *n*-fold axis and one of the twofold axes.

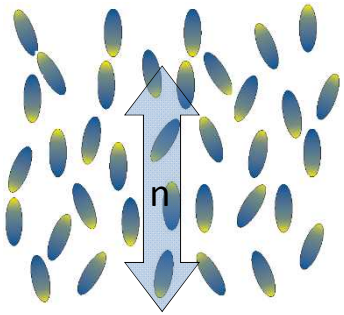
Conditions for Cylindrical symmetry

- The same numbers of up and down molecules.
- No favorable orientation around molecular long axis.



These two are experimental facts and not requirement from the first principle. (Exceptions exist)

n Director



Director

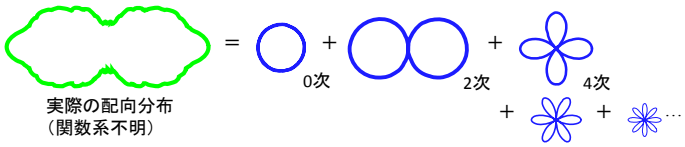
No (→) is used since n＝－n.

n：Director

You can check the direction of n under a plorized-light microscope.

配向秩序の定量評価

- 配向分布関数を素性のよい適当な関数で展開することを考える（物理屋さんの常套手段）



低次の成分は実験的に定められる。
高次の成分は、多分、大きくはない

配向秩序度の条件

- 完全配向　→　1に規格化
- 完全ランダム　→　0

- 相互に直交する関数に展開する
  →ルジャンドルの多項式

※非極性の場合は奇数次項は0となる

ルジャンドルの多項式

$$P_1=\langle\cos\theta\rangle$$

$$P_2=\left\langle\frac{3\cos^2\theta-1}{2}\right\rangle=\left\langle\frac{3\cos2\theta+1}{4}\right\rangle$$

$$P_3=\frac{1}{2}\langle5\cos^3\theta-3\cos\theta\rangle$$

$$P_4=\left\langle\frac{35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3}{8}\right\rangle=\left\langle\frac{35\cos4\theta+20\cos2\theta+9}{64}\right\rangle$$

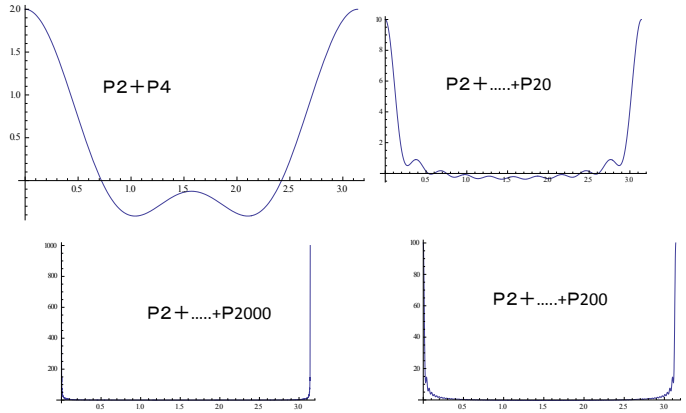
$$P_6=\left\langle\frac{231\cos^6\theta-315\cos^4\theta+105\cos^2\theta-5}{16}\right\rangle=$$

$$\left\langle\frac{231\cos6\theta+126\cos4\theta+105\cos\theta+50}{512}\right\rangle$$

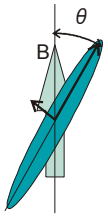
各次数の配向秩序と液晶の配向度

- 配向秩序が完全なら、全ての次数の配向秩序度は1になる
- 完全にランダムなら、全ての次数の配向秩序度は0になる
- 配向秩序度毎に、配向軸に対して特定の角度で秩序度が（見かけ上）0になるマジックアングルが（それぞれに異なった値で）存在する。

完全配向の配向状態を複数の次数のルジャンドル関数で再現する



分子の異方性と巨視的な異方性



$$m_\ell=\mu_0^{-1}\chi_\ell B\cos\theta$$

$$m_t=\mu_0^{-1}\chi_t B\sin\theta$$

$$m_{//}=\mu_0^{-1}(\chi_\ell\cos^2\theta+\chi_t\sin^2\theta)B$$

$$m_\perp=\mu_0^{-1}(\chi_\ell\cos\theta\sin\theta+\chi_t\sin\theta\cos\theta)B$$

$$<m_{//}>=\mu_0^{-1}(\chi_\ell<\cos^2\theta>+\chi_t<1-\cos^2\theta>)B=\frac{1}{3}\mu_0^{-1}(\chi_\ell(2P_2+1)+\chi_t(3-\cos^2\theta))B=$$

$$\frac{1}{3}\mu_0^{-1}(\chi_\ell(2P_2+1)+\chi_t(2-2P_2))B$$

配向ベクトル方向と垂直方向の平均磁化値は、分子の軸方向の感受率とオーダーパラメータで表記できる。

P_2と異方的感受率

$$X_{//}=N<\chi_{//}>=\frac{1}{3}[X_\ell(2P_2+1)+X_t(2-2P_2)]$$

$$X_\perp=N<\chi_\perp>=\frac{1}{3}[X_\ell(1-P_2)+X_t(2+P_2)]$$

$$X_{//}-X_\perp=(X_\ell-X_t)P_2=\Delta X P_2$$

完全に並んだときの異方性に2次のオーダーパラメーターを掛けるとその状態の異方性となる

磁気感受率以外の多くの異方性も、近似的にはP_2に比例

誘電率異方性とP2

- 磁気異方性
  分子の異方性×P2＝巨視的な異方性
- 誘電率異方性
  分子の異方性×P2≠巨視的な異方性

磁気と電気の差

- 比透磁率≒1（非磁性体）
  - →NMRの化学シフト　ppmオーダー
    外部磁場に対して、周辺原子が引き起こす磁場の影響はきわめて小さい
- 比誘電率　数～数十
  - →外部電場と同程度の局所電場が生じる
    NMRの化学シフトに対応する周辺原子による実効電場が外部電場程度生じる

高対称性の結晶の場合は、実効電場の計算方法はある

近似的にP2に比例するもの

- 誘電異方性
- 屈折率異方性　※密度一定が一つの条件
- 吸収2色性（遷移双極子が長軸方向）
- 弾性定数

テンソルオーダーパラメータ

$$P_2=\left\langle\frac{3\cos^2\theta-1}{2}\right\rangle=\left\langle\frac{3\cos 2\theta+1}{4}\right\rangle$$

θは配向ベクトル方向に対する角度なので、配向ベクトルの方向を間違えると、オーダーパラメータはむちゃくちゃになる。

$$Q=\frac{3}{2}\begin{pmatrix} \langle\cos^2\theta_x-\frac{1}{3}\rangle & \langle\cos\theta_x\cos\theta_y\rangle & \langle\cos\theta_x\cos\theta_z\rangle \\ \langle\cos\theta_y\cos\theta_x\rangle & \langle\cos^2\theta_y-\frac{1}{3}\rangle & \langle\cos\theta_y\cos\theta_z\rangle \\ \langle\cos\theta_z\cos\theta_x\rangle & \langle\cos\theta_z\cos\theta_y\rangle & \langle\cos^2\theta_z-\frac{1}{3}\rangle \end{pmatrix}$$

主軸方向だけでなく、他の軸への射影も考えたテンソルオーダーパラメータだと、配向軸がわからなくても、正しい配向秩序度が求まる（対角化により軸方向も定められる）

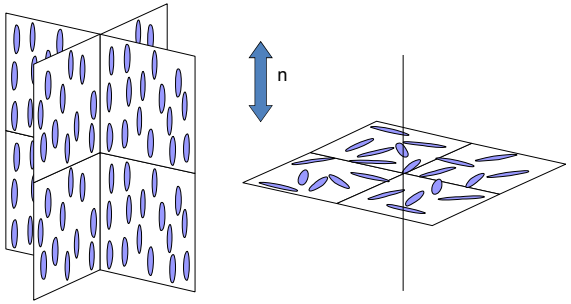
2次元のオーダーパラメータ

- 薄膜などで、膜厚方向には軸分布がない場合は、3次元とは異なったものを使うべき
  - 3次元でのマジックアングル（P2=0）
    →約54度
  - 2次元でのマジックアングル
    →45度

2次元のP2

$$P_{2-2D} = 2\cos^2\theta - 1$$

θ=90で何故-1でなく-1/2か



P_2=1
n方向に完全に整列

P_2=-1/2
nに垂直な面内にのみ長軸方向が分布

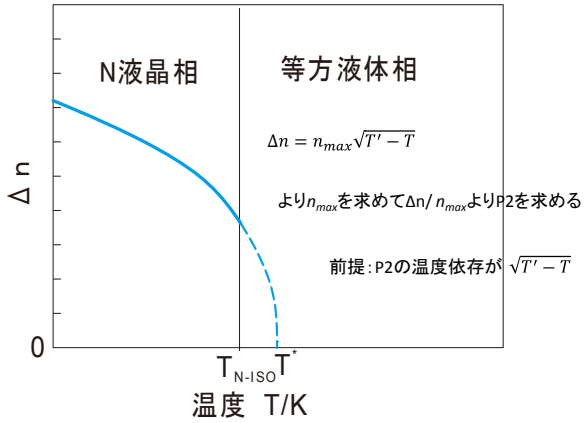
P2の測定

- 吸収2色性異方性
  - 遷移双極子の方向の仮定が必要

$$P_2 = (2A_{\parallel} - A_{\perp})/2(A_{\parallel} + A_{\perp})$$

- 蛍光2色性
  - 励起光ではなく発光の偏光度を見る
    (吸収された光量は厚くなると偏光非依存に近づく)
- 磁気・屈折率異方性
  - 原理的には最大値が分っている必要

屈折率異方性の温度依存から求める



$\Delta n = n_{max}\sqrt{T' - T}$

よりn_{max}を求めてΔn/ n_{max}よりP2を求める

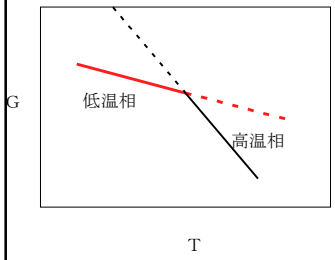
前提：P2の温度依存が $\sqrt{T' - T}$

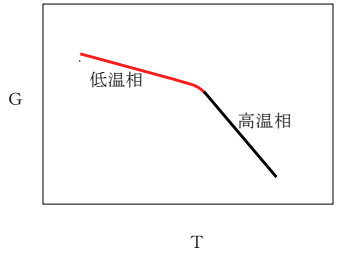
$\sqrt{T'-T}$ の理論的背景

- 相転移の現象論
  - 現象論…細かい相互作用は考えずに、巨視的に観察できるパラメータを使って相転移を記述する。※等方相-ネマチックなら、とりあえず、オーダーパラメータを使った議論を行う。

その前に、相転移の復習

自由エネルギー





相転移の比較

- 1次相転移
  - 潜熱あり
  - 体積変化あり
  - 過冷却・過加熱あり
  - 2相共存あり
  - 揺らぎは生じない
  - 対称性に関連なし
- 2次相転移
  - 潜熱無し
  - 体積変化無し
  - 過冷却・過加熱無し
  - 2相共存なし
  - 揺らぎの発生
  - 2相の間に対称性の関連

相転移の現象論(1)

- 転移の前後で変化する物性値（転移のオーダーパラメータ）を考える。
  - 一般的に一方の相で0、他方の相で有限値になるものを選ぶ（とりあえず、高温側で0とする）
- それぞれの相で、その相のオーダーパラメータ値の時に、自由エネルギーは最小
  - 自由エネルギー最小の周囲ではオーダーパラメータ変化により自由エネルギーは上昇（最低で2次関数）

相転移の現象論(2)

- 相転移点より上ではオーダーパラメータが0で、低温側で有限となる温度の関数の式を考える。
- オーダーパラメータをべき級数で展開することを考えると、転移点近傍ではオーダーパラメータは0か0に近い値なので、高次の展開項の影響は一般に小さい。

自由エネルギーのべき級数展開

$$F(P)=A+BP+\frac{C}{2}P^2+\frac{D}{3}P^3+\frac{E}{4}P^4+\frac{F}{5}P^5+\frac{G}{6}P^6+\frac{H}{7}P^7+\ldots Hihger$$

1次の項があるとP=0の解がでない　→　B=0
オーダーパラメータの生負が物理的に同じなら奇数次項は0となる

とりあえず、奇数次項がない場合を考える

ケース1　E>0　Pが有限に収まるので、それ以上の項は不必要

$$F(P)=A+\frac{C}{2}P^2+\frac{E}{4}P^4$$

ケース2　E<0　Pを有限に納めるのにより高次の項が必要

$$F(P)=A+\frac{C}{2}P^2+\frac{E}{4}P^4+\frac{G}{6}P^6$$

$$F(P)=A+\frac{C}{2}P^2+\frac{E}{4}P^4$$

- 温度依存性を2次の項の係数に入れる。一番単純にはC=α(T-T')という1次式とする。

$$F(P)=A+\frac{\alpha(T'-T)}{2}P^2+\frac{E}{4}P^4$$

$$F'(P)=P(\alpha(T'-T)+EP^2)$$

$$P=0 \qquad P=\pm\sqrt{\alpha/E}\sqrt{T'-T}$$

$$F(P)=A+\frac{C}{2}P^2+\frac{E}{4}P^4$$

- T'=Tが相転移点
- T'<TでP=0は障壁のない極大となるので、準安定状態は存在しない
- T'>Tで有限のP値に極小がないので準安定状態は存在しない
- T'=Tで2次のポテンシャル項がないため、大きな揺らぎが発生する
- オーダーパラメータは連続変化

$$F(P)=A+\frac{C}{2}P^2+\frac{E}{4}P^4+\frac{G}{6}P^6$$

- 1次転移

等方相ーN相転移の現象論

- オーダーパラメータはP2
- P2が正と負で物理的に異なる状況のため、3次の項が必要となる。
- 3次の項までだとPがプラスまたはマイナス無限で無限小になるのでそれを防ぐために4次の項を入れる。

$$F(P)=\frac{C}{2}P^2-\frac{D}{3}P^3+\frac{E}{4}P^4$$

自由エネルギー最小条件

$$F'(P)=CP-DP^2+EP^3=P(C-DP+EP^2)$$

$$P=\frac{D\pm\sqrt{D^2-4EC}}{2E} \qquad C=\alpha(T-T^*)$$

$$C=\frac{D^2}{4E}$$ で変曲点 $$T=\frac{D^2}{4E\alpha}+T^*$$

$$F(P)=\frac{C}{2}P^2-\frac{D}{3}P^3+\frac{E}{4}P^4=12P^2(3EP^2-4DP+6C))$$

$$P=\frac{4D\pm\sqrt{16D^2-72EC}}{6E}=\frac{4D\pm2\sqrt{4D^2-18EC}}{6E}=\frac{2D\pm\sqrt{4D^2-18EC}}{3E}$$

$$4D^2-18EC=0 \qquad C=\frac{2D^2}{9E}$$ が相転移点 $$T=\frac{2D^2}{9E\alpha}+T^*$$

C=0,T=T*でP=0が準安定でなくなる

等方相-ネマチック相転移

- 1次転移である
  - これはオーダーパラメータが0に対して非対称であるという対称性の問題から自動的に出ている。実際のネマチック相転移は確かに1次転移である。
  - 1次転移では準安定の上限・下限温度があることが示されている。
  - $T=\frac{D^2}{4E\alpha}+T^*$（変曲点）からのオーダーの温度依存は

$$P=\frac{D\pm\sqrt{D^2-4E\alpha(T-T^*)}}{2E}=\frac{D+\sqrt{\Delta T}}{2E}$$

となる。 $$\Delta T=\frac{D^2}{4E\alpha}+T^*-T$$

弱い1次転移

ΔHがやたら小さい1次転移を弱い1次転移と呼ぶことがある。

ネマチック液晶の配向秩序

- ネマチック液晶では、分子の配向は完全状態からは、ほど遠い（P_2=0.4～0.7程度)
- ネマチック液晶の巨視的な異方性（磁気異方性、誘電異方性、屈折率異方性）は、近似的にはP_2に比例している。
- P_2は実験的な手法により評価できる。

応用　等方相の磁場効果

- 等方相で外部磁場をかけた場合のエネルギー

$$F(P)=\frac{C}{2}P^2-\frac{D}{3}P^3+\frac{E}{4}P^4-\delta\chi PH^2$$

- 転移点より上ではPはほぼ0なので高次の項を落として

$$F(P)=\frac{C}{2}P^2-\delta\chi PH^2$$

- 微分して最小のPを求めると

$$P=\frac{\delta H^2}{C}=\frac{\delta H^2}{\alpha(T-T^*)}$$